

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/008145

International filing date: 28 April 2005 (28.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-155543  
Filing date: 26 May 2004 (26.05.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 09 June 2005 (09.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 5 月 2 6 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 5 5 5 4 3

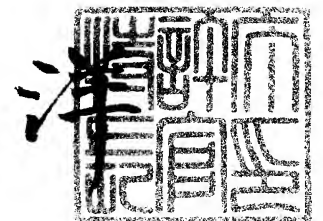
パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
J P 2 0 0 4 - 1 5 5 5 4 3  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

出 願 人  
Applicant(s): 旭電化工業株式会社

2 0 0 5 年 5 月 2 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 AA0424  
【提出日】 平成16年 5月 26日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 C23C 30/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 2 9 番地 旭電化工業株式会社内  
    【氏名】 細川 勝  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 2 9 番地 旭電化工業株式会社内  
    【氏名】 松下 正勝  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 2 9 番地 旭電化工業株式会社内  
    【氏名】 中川 敏  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000000387  
    【氏名又は名称】 旭電化工業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100076532  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 羽鳥 修  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 013398  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9711274

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

金属化合物からなるプレカーサを含有してなり、液相での光散乱式液中粒子検出器によるパーティクル測定における  $0.5 \mu\text{m}$  より大きい粒子の数が  $1\text{ml}$  中  $100$  個以下である化学気相成長用原料。

【請求項 2】

光散乱式液中粒子検出器によるパーティクル測定における  $0.3 \mu\text{m}$  より大きい粒子の数が  $1\text{ml}$  中  $100$  個以下である請求項 1 に記載の化学気相成長用原料。

【請求項 3】

光散乱式液中粒子検出器によるパーティクル測定における  $0.2 \mu\text{m}$  より大きい粒子の数が  $1\text{ml}$  中  $1000$  個以下である請求項 1 又は 2 に記載の化学気相成長用原料。

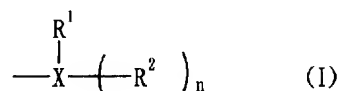
【請求項 4】

光散乱式液中粒子検出器によるパーティクル測定における  $0.2 \mu\text{m}$  より大きい粒子の数が  $1\text{ml}$  中  $100$  個以下である請求項 3 に記載の化学気相成長用原料。

【請求項 5】

上記プレカーサが、下記一般式 (I) で表される基が金属原子に結合した構造を有する金属化合物からなる請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の化学気相成長用原料。

【化 1】



(式中、X は、酸素原子又は窒素原子を表し、n は、X が酸素原子の場合は 0 を表し、X が窒素原子の場合は 1 を表し、 $\text{R}^1$  は、炭素数 1 ～ 10 の有機基を表し、 $\text{R}^2$  は、水素原子又は炭素数 1 ～ 10 の有機基を表す。)

【請求項 6】

上記プレカーサが、下記一般式 (II) で表される基が金属原子に結合した構造を有する金属化合物からなる請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の化学気相成長用原料。

【化 2】



(式中、 $\text{R}^3$  は、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 10 のシクロペンタジエニル基を表す。)

【請求項 7】

上記金属化合物が、アルミニウム化合物、チタニウム化合物、ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物、タンタル化合物及びニオブ化合物から選ばれるものである請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の化学気相成長用原料。

【請求項 8】

上記金属化合物が、ハフニウム化合物である請求項 7 に記載の化学気相成長用原料。

【請求項 9】

液相で輸送又は供給されるものである請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の化学気相成長用原料。

【請求項 10】

請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の化学気相成長用原料を用いた化学気相成長法による金

属含有薄膜の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化学気相成長用原料及び薄膜の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属化合物からなるプレカーサを含有してなり、原料液相中のパーティクルを低減させた化学気相成長用原料、及びこれを用いた薄膜の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

金属原子からなる薄膜又は金属原子を含有してなる薄膜は、電極、高誘電体キャパシタ、強誘電体キャパシタ、ゲート絶縁膜、バリア膜等の電子部品や、光導波路、光増幅、光スイッチ等の光通信部品の部材として用いられている。

【0003】

上記の薄膜の製造法としては、組成制御性及び段差被覆性に優れること、量産化に適すること、ハイブリッド集積が可能である等多くの長所を有しているので、ALD (Atomic Layer Deposition) 法を含む化学気相成長 (以下、単にCVDと記載することもある) 法が最適な製造プロセスである。また、CVD法に使用される原料は、CVD法の工程内において液相で輸送又は供給できるものが、プロセスのコントロール、メンテナンス等が容易である。

【0004】

金属アルコキシド化合物、金属アミド化合物、 $\beta$ -ジケトン金属錯体、アルキル金属化合物等の高分解性又は高加水分解性の金属化合物からなるプレカーサを用いたCVD法は、得られる薄膜のパーティクル汚染の問題を有しており、これを低減化するための方法が、例えば特許文献1～4に報告されている。特許文献1には、トリメチルビニルシリルヘキサフルオロアセチルアセトン銅又はテトラキスジメチルアミノチタンを用いた液体CVD法において、バージガスラインと反応器をバージガス導入機構部により連結する方法が報告されている。また、特許文献2には、タンタルとチタニウムの複合酸化物薄膜の製造において、プレカーサを混合した複合アルコキシドを用いる方法が報告されている。また、特許文献3には、珪素とハフニウムの複合酸化物又は珪素とジルコニウムの複合酸化物の製造において、珪素アルコキシドとハフニウムアルコキシド又はジルコニウムアルコキシドとの混合物を用いる方法が記載されている。また、引用文献4には、酸化タンタルの製造方法において、タンタルアルコキシド中の不純物塩素を低減する方法が記載されている。

【0005】

上記の特許文献1に記載の方法は、CVD装置の工夫によりパーティクルの発生を抑制するものであり、特許文献2及び3それぞれに記載の方法は、複合原料を用いることで化学反応によるパーティクルを抑制するものであり、特許文献4に記載の方法は、原料中の不純物成分を低減することで不純物由来のパーティクルを抑制するものである。これらはいずれも、CVDプロセス中で発生するパーティクルを抑制する方法である。

【0006】

パーティクル汚染を抑制する方法としては、使用薬剤中のパーティクルを低減する手法が有効であり、ライン洗浄、プレカーサ溶媒に用いられる有機溶剤や、テトラエチルシリケート (TEOS) 等の低分解性のプレカーサ化合物については、パーティクルを低減したものが提供されている。しかし、高分解性の金属化合物をプレカーサに用いたCVD用原料については、プレカーサ自体が、貯蔵容器、充填装置等の装置部材、キャリアガス、溶媒等に含まれる微量水分によりパーティクルを生成してしまうので、パーティクルを低減したものはなかった。

【0007】

【特許文献1】 特開平9-302471号公報

【特許文献2】 特開2002-53504号公報

【特許文献3】 特開2002-53960号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従って、本発明の目的は、高分解性の金属化合物をプレカーサに用いたCVD用原料であり、薄膜のパーティクル汚染を低減できるものを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者等は、検討を重ねた結果、高分解性の金属化合物をプレカーサとしたCVD用原料中のパーティクルを低減することにより、薄膜のパーティクル汚染を抑制し得ることを知見した。本発明者等は、この知見に基づき更に検討を重ねた結果、特定の粒子径のパーティクルを特定の数以下に低減したCVD用原料が、パーティクル汚染の抑制に効果があり、上記目的を達成し得ることを知見した。

【0010】

本発明は、上記知見に基づきなされたもので、金属化合物からなるプレカーサを含有してなり、液相での光散乱式液中粒子検出器によるパーティクル測定における $0.5\mu\text{m}$ より大きい粒子の数が1ml中100個以下である化学気相成長(CVD)用原料、及び該CVD原料を用いた化学気相成長法による金属含有薄膜の製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、パーティクルを低減したCVD用原料を提供でき、このCVD原料を使用することで、パーティクル汚染が抑制された薄膜を製造することができる。また、本発明によれば、このCVD原料を使用した薄膜の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明に係るプレカーサである金属化合物を構成する金属原子は、特に制限されるものではなく、金属、合金、金属酸化物、複合金属酸化物、金属窒化物、複合金属窒化物、金属炭化物、複合金属炭化物又はこれらの2種類以上の混合物等の薄膜を所望の組成で構成できるように、任意の金属原子を選択することができる。

【0013】

上記の金属原子としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等の1族元素、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の2族元素、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド元素(ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム)、アクチノイド元素等の3族元素、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムの4族元素、バナジウム、ニオブ、タンタルの5族元素、クロム、モリブデン、タングステンの6族元素、マンガン、テクネチウム、レニウムの7族元素、鉄、ルテニウム、オスミウムの8族元素、コバルト、ロジウム、イリジウムの9族元素、ニッケル、パラジウム、白金の10族元素、銅、銀、金の11族元素、亜鉛、カドミウム、水銀の12族元素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウムの13族元素、ゲルマニウム、錫、鉛の14族元素、砒素、アンチモン、ビスマスの15族元素、ポロニウムの16族元素が挙げられる。

【0014】

上記の金属原子と結合し金属化合物を構成する配位子としては、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン化物；アルカン類；モノアルキルアミン類；ジアルキルアミン類；トリメチルシリルアミン、トリエチルシリルアミン等のシリルアミン類；メタンイミン、エタンイミン、プロパンイミン、2-プロパンイミン、ブタンイミン、2-ブタンイミン、イソブタンイミン、第三ブタンイミン、ペンタンイミン、第三ペンタンイミン等のアルカンイミン類；シクロペンタジエン類；モノアルコール、ジオール等のアルコール類；アセチルアセ

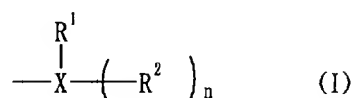
トン、ヘキサン-2, 4-ジオン、5-メチルヘキサン-2, 4-ジオン、ヘプタン-2, 4-ジオン、2-メチルヘプタン-3, 5-ジオン、5-メチルヘプタン-2, 4-ジオン、6-メチルヘプタン-2, 4-ジオン、2, 2-ジメチルヘプタン-3, 5-ジオン、2, 6-ジメチルヘプタン-3, 5-ジオン、2, 2, 6-トリメチルヘプタン-3, 5-ジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタン-3, 5-ジオン、オクタン-2, 4-ジオン、2, 2, 6-トリメチルオクタン-3, 5-ジオン、2, 6-ジメチルオクタン-3, 5-ジオン、2, 9-ジメチルノナン-4, 6-ジオン、2-メチル-6-エチルデカン-3, 5-ジオン、2, 2-ジメチル-6-エチルデカン-3, 5-ジオン、1, 1, 1-トリフルオロペンタン-2, 4-ジオン、1, 1, 1-トリフルオロ-5, 5-ジメチルヘキサン-2, 4-ジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロペンタン-2, 4-ジオン、1, 3-ジパーフルオロヘキシルプロパン-1, 3-ジオン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-1-メトキシヘキサン-2, 4-ジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-メトキシヘプタン-3, 5-ジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-(2-メトキシエトキシ)ヘプタン-3, 5-ジオン等のβ-ジケトン類；アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸ブチル、アセト酢酸-2-メトキシエチル等のβ-ケトエステル類等が挙げられ、これらは1種類が金属原子に結合してもよく、2種類以上が結合していてもよい。

#### 【0015】

上記の金属化合物の中でも、高分解性又は高加水分解性であるが故にパーティクル汚染の問題が顕著に現れているものとしては、下記一般式(I)又は(II)で表される基を誘導するアルコール化合物、有機アミン化合物又は炭化水素化合物を配位子に用いた、金属アルコキシド化合物、金属アミド化合物、アルキル金属化合物及びシクロペンタジエン錯体が挙げられるが、本発明のCVD用原料は、これらの金属化合物をプレカーサとして用いた場合にも、パーティクル汚染が発生するのを防止することができる。また、これらの配位子を用いたプレカーサで特に有用である金属化合物としては、アルミニウム化合物、チタニウム化合物、ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物、タンタル化合物及びニオブ化合物が挙げられる。

#### 【0016】

##### 【化1】



(式中、Xは、酸素原子又は窒素原子を表し、nは、Xが酸素原子の場合は0を表し、Xが窒素原子の場合は1を表し、R<sup>1</sup>は、炭素数1～10の有機基を表し、R<sup>2</sup>は、水素原子又は炭素数1～10の有機基を表す。)

#### 【0017】

##### 【化2】



(式中、R<sup>3</sup>は、炭素数1～8のアルキル基又は炭素数1～10のシクロペンタジエニル基を表す)

#### 【0018】

上記一般式(I)において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>で表される炭素数1～10の有機基としては、



例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第二アミル、第三アミル、ヘキシル、3-メチルペンタン-3-イル、ヘプチル、3-ヘプチル、イソヘプチル、第三ヘプチル、n-オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、フェニル、メチルフェニル、エチルフェニル、ベンジル等の炭化水素基；2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-ブトキシエチル、2-(2-メトキシエトキシ)エチル、3-メトキシプロピル、2-メトキシ-1-メチルエチル、2-メトキシ-1, 1-ジメチルエチル、2-エトキシ-1-メチルエチル、2-エトキシ-1, 1-ジメチルエチル、2-イソプロポキシ-1, 1-ジメチルエチル、2-ブトキシ-1, 1-ジメチルエチル、2-(2-メトキシエトキシ)-1, 1-ジメチルエチル等のエーテルアルキル基；トリフルオロメチル、1, 1, 1-トリフルオロエチル、ペンタオロエチル等のフッ化アルキル基；2-(ジメチルアミノ)エチル、2-(ジエチルアミノ)エチル、2-(エチルメチル)アミノエチル、3-(ジメチルアミノ)プロピル、2-(ジメチルアミノ)-1-メチルエチル、2-(ジエチルアミノ)-1-メチルエチル、2-(ジメチルアミノ)-1, 1-ジメチルエチル、2-(ジエチルアミノ)-1, 1-ジメチルエチル、2-(エチルメチルアミノ)-1, 1-ジメチルエチル等のアミノアルキル基が挙げられる。

#### 【0019】

また、上記一般式(I)で表される基を有する金属化合物は、金属原子に少なくとも1個の一般式(I)で表される基が結合したものであり、配位し得る全ての数が配位したものが一般的に使用される。また、モノメリックな金属アルコキシド化合物、金属アミド化合物でもよく、ダブルアルコキシドのような複合金属化合物でもよい。また、これらは位置異性体や光学異性体により区別されることはない。さらに、 $R^1$ 又は $R^2$ の末端がジアルキルアミノ基やアルコキシ基のような電子供与性基の場合は、該電子供与基が金属原子に配位していてもよい。尚、本発明では、便宜上、このような電子供与基は、金属原子に配位していない形で代表して表す。

#### 【0020】

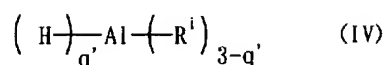
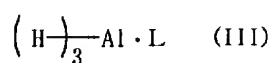
本発明に係る上記一般式(II)において、 $R^3$ で表される炭素数1~8のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第二アミル、第三アミル、ヘキシル、ヘプチル、3-ヘプチル、イソヘプチル、第三ヘプチル、n-オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシル等が挙げられ、炭素数1~10のシクロペンタジエニル基としては、シクロペンタジエニル、メチルシクロペンタジエニル、エチルシクロペンタジエニル、プロピルシクロペンタジエニル、イソプロピルシクロペンタジエニル、ブチルシクロペンタジエニル、第三ブチルシクロペンタジエニル、ジメチルシクロペンタジエニル、ペンタメチルシクロペンタジエニル等が挙げられる。

#### 【0021】

本発明に係るプレカーサとして用いることができるアルミニウム化合物としては、例えば下記一般式(III)又は(IV)で表される化合物が挙げられる。

#### 【0022】

##### 【化3】



(式中、Lは、窒素原子又は酸素原子を有する5~6員環の配位性複素環化合物を表し、 $R^1$ は、炭素数1~4のアルキル基を表し、 $q'$ は0~2の整数を表す。)

#### 【0023】

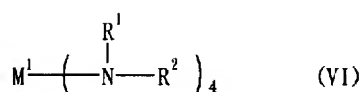
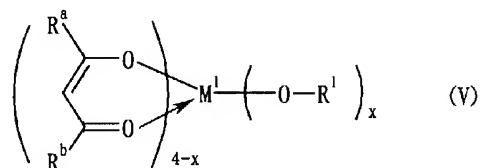
上記一般式 (III) において、L で表される配位性複素環状化合物としては、18-クラウン-6、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6、24-クラウン-8、ジシクロヘキシル-24-クラウン-8、ジベンゾ-24-クラウン-8等のクラウンエーテル類；サイクラム、サイクレン等の環状ポリアミン類；ピリジン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、N-メチルピロリジン、N-メチルピペリジン、N-メチルモルホリン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサン、オキサゾール、チアゾール、オキサチオラン等が挙げられる。また、上記一般式 (IV) において、R<sup>i</sup> で表される炭素数1~4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第2ブチル、第3ブチル、イソブチル等が挙げられる。上記一般式 (III) 又は (IV) で表される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、N-メチルピロリジニルアラン等が挙げられる。

#### 【0024】

本発明に係るプレカーサとして用いることができるチタニウム化合物、ジルコニウム化合物及びハフニウム化合物としては、例えば下記一般式 (V) 又は (VI) で表される化合物が挙げられる。

#### 【0025】

##### 【化4】



(式中、R<sup>a</sup>及びR<sup>b</sup>は炭素数1~10の有機基を表し、M<sup>1</sup>はチタニウム、ジルコニウム又はハフニウムを表し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は上記一般式 (I) と同様の基を表し、xは1、2、3又は4を表す。)

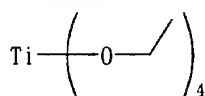
#### 【0026】

上記一般式 (V) において、R<sup>a</sup>及びR<sup>b</sup>で表される炭素数1~10の有機基としては、上記一般式 (I) のR<sup>1</sup>で例示の基が挙げられる。上記一般式 (V) で表される化合物の具体例としては、下記化合物No. 1~39が挙げられる。

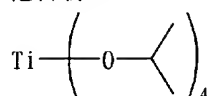
#### 【0027】

##### 【化5】

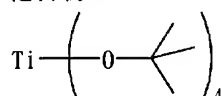
化合物No. 1



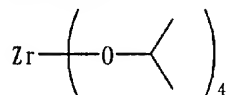
化合物No. 2



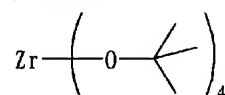
化合物No. 3



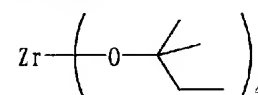
化合物No. 4



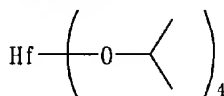
化合物No. 5



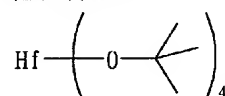
化合物No. 6



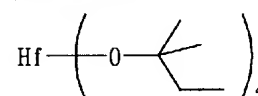
化合物No. 7



化合物No. 8



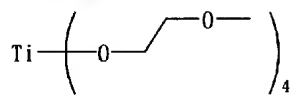
化合物No. 9



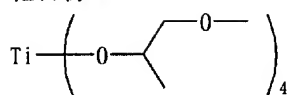
#### 【0028】

【化 6】

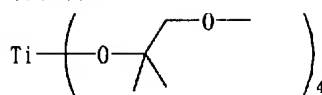
化合物No. 10



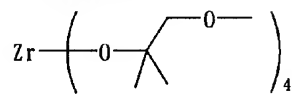
化合物No. 11



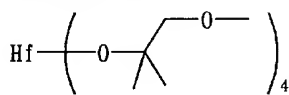
化合物No. 12



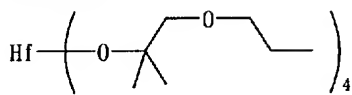
化合物No. 13



化合物No. 14



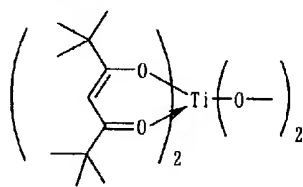
化合物No. 15



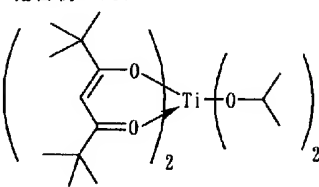
【 0 0 2 9 】

【化 7】

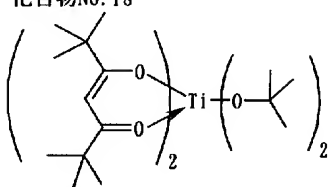
化合物No. 16



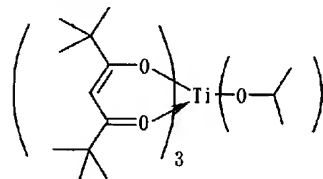
化合物No. 17



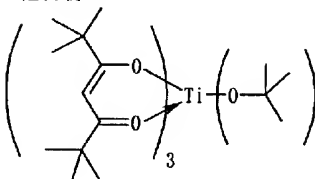
化合物No. 18



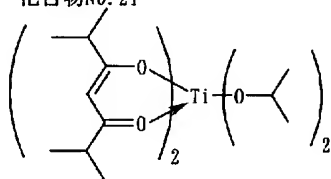
化合物No. 19



化合物No. 20



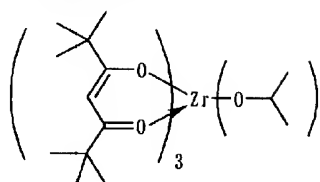
化合物No. 21



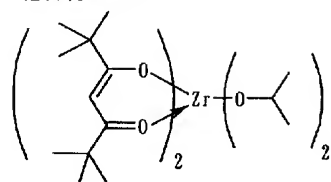
【 0 0 3 0 】

【化 8】

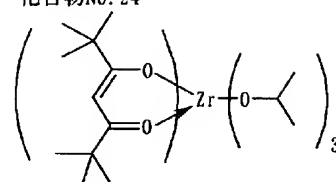
化合物No. 22



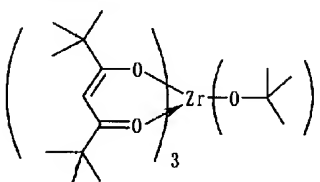
化合物No. 23



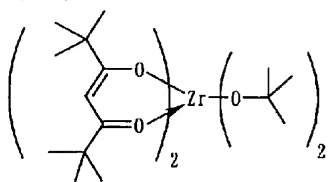
化合物No. 24



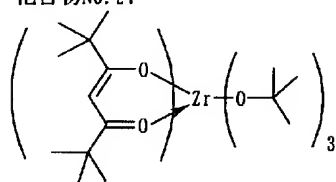
化合物No. 25



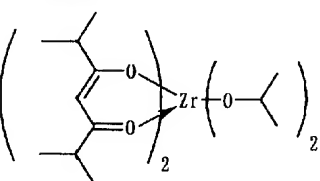
化合物No. 26



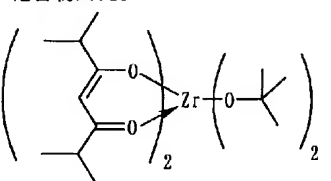
化合物No. 27



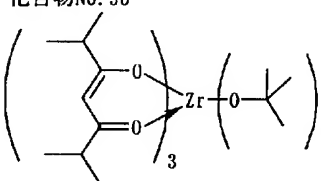
化合物No. 28



化合物No. 29



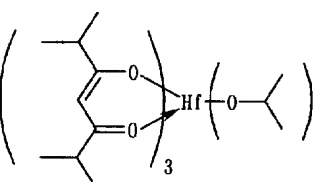
化合物No. 30



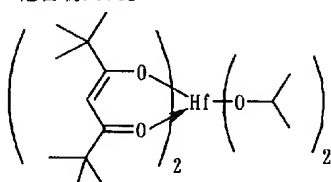
【 0 0 3 1 】

【化 9】

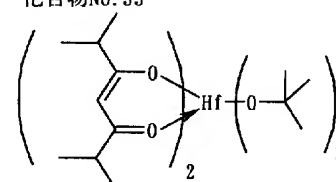
化合物No. 31



化合物No. 32



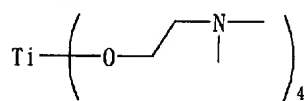
化合物No. 33



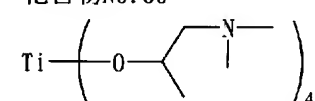
【 0 0 3 2 】

【化 1 0】

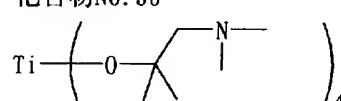
化合物No. 34



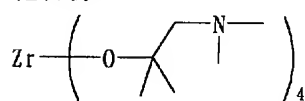
化合物No. 35



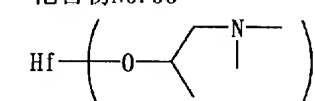
化合物No. 36



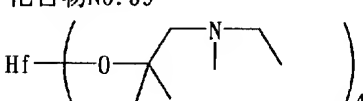
化合物No. 37



化合物No. 38



化合物No. 39



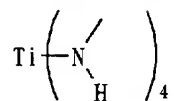
【 0 0 3 3 】

上記一般式 (VI) で表される化合物の具体例としては、下記化合物 No. 40 ~ 51 が挙げられる。

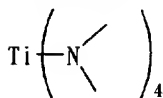
【 0 0 3 4 】

【化 1 1】

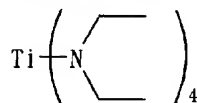
化合物No. 40



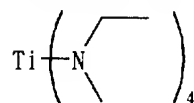
化合物No. 41



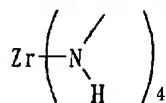
化合物No. 42



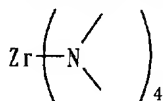
化合物No. 43



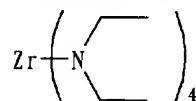
化合物No. 44



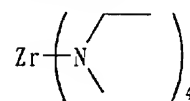
化合物No. 45



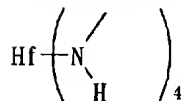
化合物No. 46



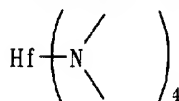
化合物No. 47



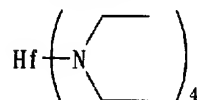
化合物No. 48



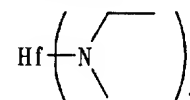
化合物No. 49



化合物No. 50



化合物No. 51

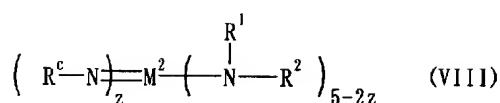
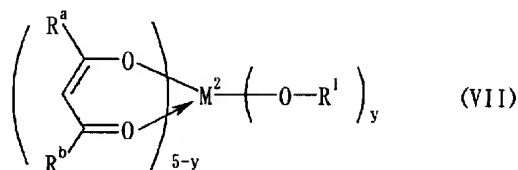


【0 0 3 5】

本発明に係るプレカーサとして用いることができるタンタル化合物及びニオブ化合物としては、例えば下記一般式 (VII) 又は (VIII) で表される化合物が挙げられる。

【0 0 3 6】

【化 1 2】



(式中、 $\text{R}^a$ 及び $\text{R}^b$ は炭素数1～10の有機基を表し、 $\text{R}^c$ は炭素数1～5のアルキル基を表し、 $\text{M}^2$ はニオブ又はタンタルを表し、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は上記一般式 (I) と同様の基を表し、 $y$ は1、2、3、4又は5を表し、 $z$ は0、1又は2を表す。)

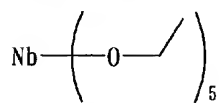
【0 0 3 7】

上記一般式 (VII) 及び (VIII) において、 $\text{R}^a$ 及び $\text{R}^b$ で表される炭素数1～10の有機基としては、上記一般式 (I) の $\text{R}^1$ で例示の基が挙げられ、 $\text{R}^c$ で表される炭素数1～5のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第二アミル、第三アミルが挙げられる。上記一般式 (VII) で表される化合物の具体例としては、下記化合物No. 52～74が挙げられる。

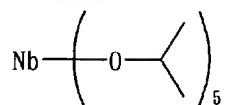
【0 0 3 8】

【化 1 3】

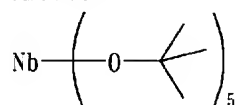
化合物No. 52



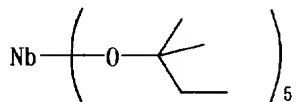
化合物No. 53



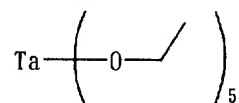
化合物No. 54



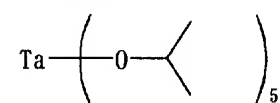
化合物No. 55



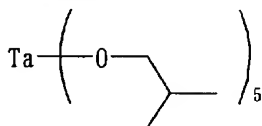
化合物No. 56



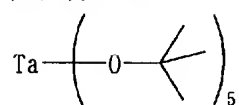
化合物No. 57



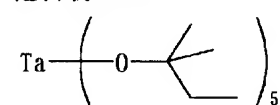
化合物No. 58



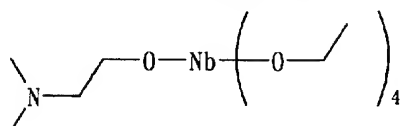
化合物No. 59



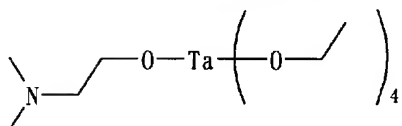
化合物No. 60



化合物No. 61



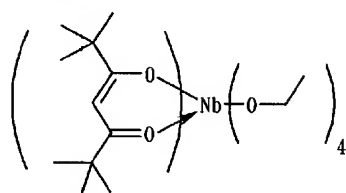
化合物No. 62



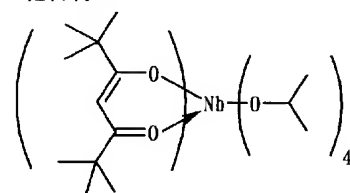
【 0 0 3 9】

【化 1 4】

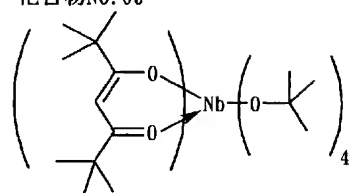
化合物No. 63



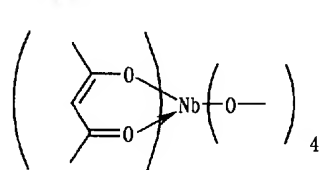
化合物No. 64



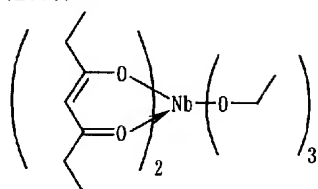
化合物No. 65



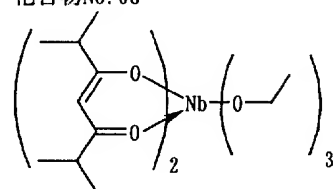
化合物No. 66



化合物No. 67



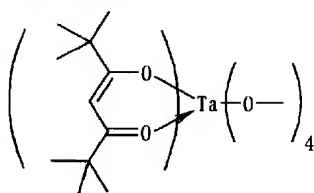
化合物No. 68



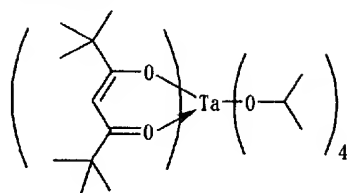
【 0 0 4 0】

【化 1 5】

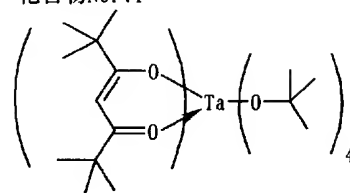
化合物No. 69



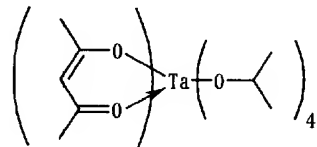
化合物No. 70



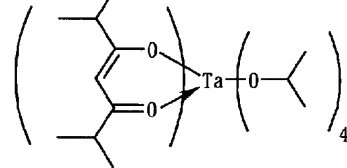
化合物No. 71



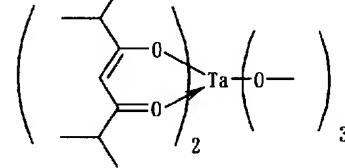
化合物No. 72



化合物No. 73



化合物No. 74



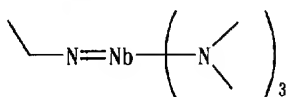
【 0 0 4 1】

上記一般式 (VIII) で表される化合物の具体例としては、下記化合物 No. 75 ~ 92 が挙げられる。

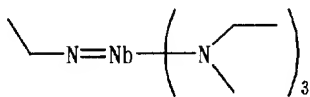
【 0 0 4 2】

【化 1 6】

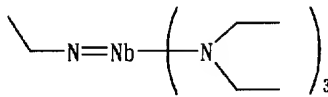
化合物No. 75



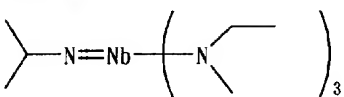
化合物No. 76



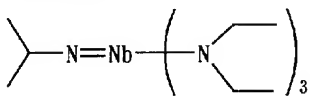
化合物No. 77



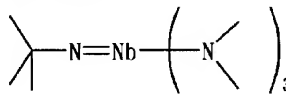
化合物No. 78



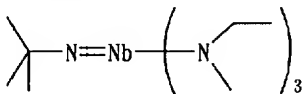
化合物No. 79



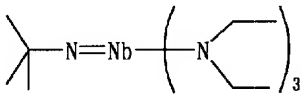
化合物No. 80



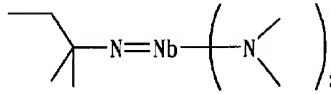
化合物No. 81



化合物No. 82



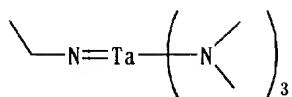
化合物No. 83



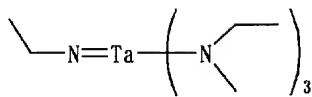
【 0 0 4 3】

【化 1 7】

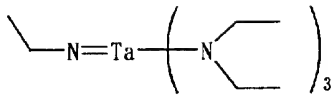
化合物No. 84



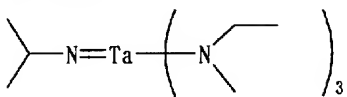
化合物No. 85



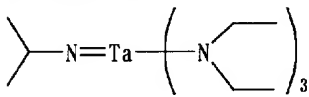
化合物No. 86



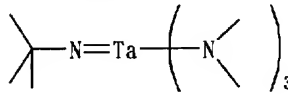
化合物No. 87



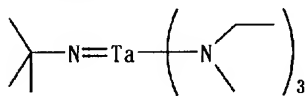
化合物No. 88



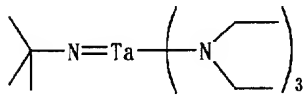
化合物No. 89



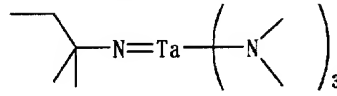
化合物No. 90



化合物No. 91



化合物No. 92

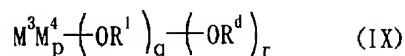


【0 0 4 4】

本発明に係るプレカーサとして用いることができるダブルアルコキシド型プレカーサとしては、例えば下記一般式 (IX) で表される化合物が挙げられる。

【0 0 4 5】

【化 1 8】



(式中、 $\text{R}^d$ は炭素数1～10の有機基を表し、 $\text{R}^1$ は上記一般式 (I) と同様の基を表し、 $\text{M}^3$ 及び $\text{M}^4$ は少なくともどちらか一方はチタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ又はタンタルを表し、他方は金属原子を表し、 $p$ は1又は2を表し、 $q + r$ は分子中に含まれる金属原子 $\text{M}^3$ 及び金属原子 $\text{M}^4$ の価数の総和を示す。)

【0 0 4 6】

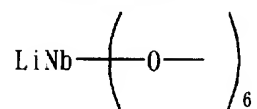
上記一般式 (IX) において、 $\text{R}^d$ で表される炭素数1～10の有機基としては、 $\text{R}^1$ で例示の基が挙げられ、 $\text{M}^3$ 及び $\text{M}^4$ で表される金属原子としては、前記【0 0 1 3】に例示のものが挙げられる。上記一般式 (IX) で表される化合物の具体例としては、下記化合物 No. 93～115が挙げられる。

【0 0 4 7】

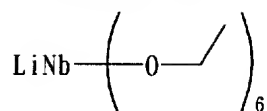


【化 1 9】

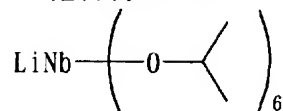
化合物No. 93



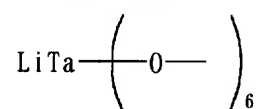
化合物No. 94



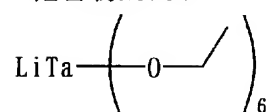
化合物No. 95



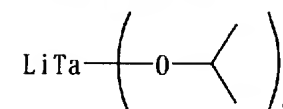
化合物No. 96



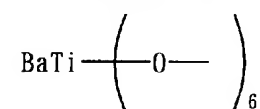
化合物No. 97



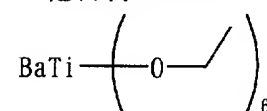
化合物No. 98



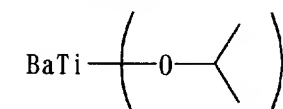
化合物No. 99



化合物No. 100



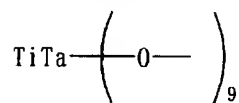
化合物No. 101



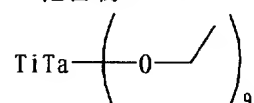
【 0 0 4 8】

【化 2 0】

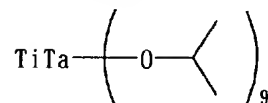
化合物No. 102



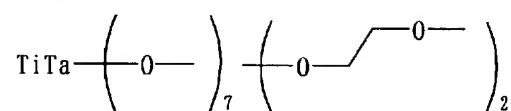
化合物No. 103



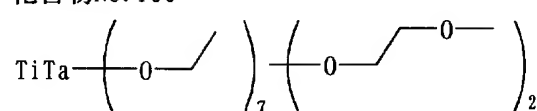
化合物No. 104



化合物No. 105



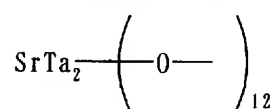
化合物No. 106



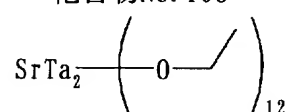
【 0 0 4 9】

【化 2 1】

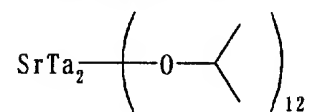
化合物No. 107



化合物No. 108

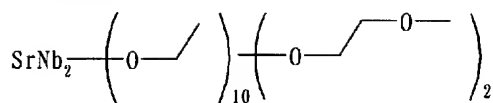


化合物No. 109

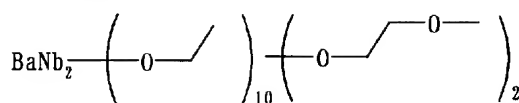


【 0 0 5 0】

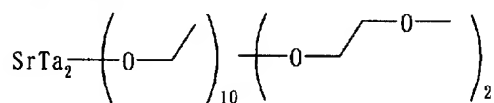
化合物No. 110



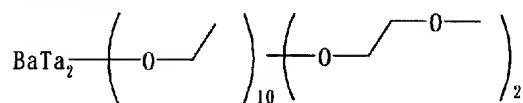
化合物No. 111



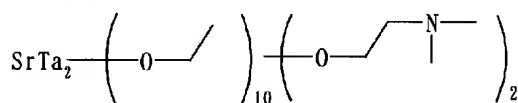
化合物No. 112



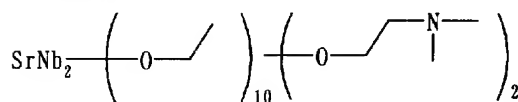
化合物No. 113



化合物No. 114



化合物No. 115



### 【0 0 5 1】

本発明の化学気相成長（CVD）用原料は、上記の金属化合物を薄膜のプレカーサとして含有してなるものであり、液相での光散乱式液中粒子検出器によるパーティクル測定において、 $0.5 \mu\text{m}$ より大きい粒子の数が液相 1 ml 中に 100 個以下であることを特徴とする。

### 【0 0 5 2】

本発明のCVD用原料の形態は、使用されるCVD法の輸送供給方法等の手法により適宜選択される。輸送供給方法としては、CVD用原料を原料容器中で加熱及び／又は減圧することにより気化させ、必要に応じて用いられるアルゴン、窒素、ヘリウム等のキャリアガスと共に堆積反応部へと導入する気体輸送法、CVD用原料を液体又は溶液の状態で気化室まで輸送し、気化室で加熱及び／又は減圧することにより気化させて、堆積反応部へと導入する液体輸送法がある。気体輸送法の場合は、プレカーサである金属化合物そのものがCVD用原料となり、液体輸送法の場合は、プレカーサである金属化合物そのもの又はプレカーサを有機溶剤に溶かした溶液がCVD用原料である。

### 【0 0 5 3】

また、多成分系のCVD法においては、CVD用原料を各成分独立で気化、供給する方法（以下、シングルソース法と記載することもある）と、多成分原料を予め所望の組成で混合した混合原料を気化、供給する方法（以下、カクテルソース法と記載することもある）がある。カクテルソース法の場合、金属化合物の混合物、或いは2種以上の金属化合物を有機溶剤に溶かした混合溶液がCVD用原料である。

### 【0 0 5 4】

従って、本発明のCVD用原料における液相の状態とは、次の2つの場合を指す。1つは、金属化合物そのもの或いは金属化合物の混合物の場合である。この場合はCVD法においてCVD用原料を液体で輸送供給する温度域での液体状態であり、その温度は通常 $150^\circ\text{C}$ 以下である。もう1つは、1種又は2種以上の金属化合物を有機溶剤に溶かした溶液の状態である。通常、該溶液を用いる溶液供給法は、融点の高い金属化合物をプレカーサに使用する場合や金属化合物の混合物をプレカーサに使用する場合に選択される。

### 【0 0 5 5】

溶液供給法の場合のCVD用原料に使用する有機溶剤としては、特に制限を受けることはなく周知一般の有機溶剤を用いることが出来る。該有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、*n*-ブタノール等のアルコール類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸メトキシエチル等の酢酸エステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテ

ル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテルアルコール類；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類；メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等のケトン類；ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、キシレン等の炭化水素類；1-シアノプロパン、1-シアノブタン、1-シアノヘキサン、シアノシクロヘキサン、シアノベンゼン、1,3-ジシアノプロパン、1,4-ジシアノブタン、1,6-ジシアノヘキサン、1,4-ジシアノシクロヘキサン、1,4-ジシアノベンゼン等のシアノ基を有する炭化水素類；ピリジン、ルチジンが挙げられ、これらは、溶質であるプレカーサの溶解性、使用温度と沸点、引火点の関係等により、単独で又は二種類以上の混合溶媒として用いられる。これらの有機溶剤を使用する場合、該有機溶剤中におけるプレカーサの合計量が0.01~2.0モル／リットル、特に0.05~1.0モル／リットルとなるようにするのが好ましい。

#### 【0056】

また、本発明のCVD用原料には、必要に応じて、プレカーサに安定性を付与するため、求核性試薬を含有してもよい。該求核性試薬としては、グライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライム等のエチレングリコールエーテル類、18-クラウン-6、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6、24-クラウン-8、ジシクロヘキシル-24-クラウン-8、ジベンゾ-24-クラウン-8等のクラウンエーテル類、エチレンジアミン、N,N'-テトラメチルエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、1,1,4,7,7-ペンタメチルジエチレントリアミン、1,1,4,7,10,10-ヘキサメチルトリエチレントトラミン、トリエトキシトリエチレンアミン等のポリアミン類、サイクラム、サイクレン等の環状ポリアミン類、ピリジン、ピロリジン、ペペリジン、モルホリン、N-メチルピロリジン、N-メチルペペリジン、N-メチルモルホリン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサン、オキサゾール、チアゾール、オキサチオラン等の複素環化合物類、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-2-メトキシエチル等のβ-ケトエステル類又はアセチルアセトン、2,4-ヘキサンジオン、2,4-ヘプタンジオン、3,5-ヘプタンジオン、ジビバロイルメタン等のβ-ジケトン類が挙げられ、安定剤としてのこれらの求核性試薬は、プレカーサ1モルに対して好ましくは0.1モル~10モルの範囲で使用され、さらに好ましくは1~4モルで使用される。

#### 【0057】

本発明のCVD用原料は、液相での光散乱式液中粒子検出器によるパーティクル測定において、0.5μmより大きい粒子の数が液相1ml中に100個以下であり、0.3μmより大きい粒子の数が100個以下であることが好ましく、さらに、0.2μmより大きい粒子の数が液相1ml中に1000個以下、特に100個以下であることが好ましい。

#### 【0058】

本発明のCVD用原料の液相でのパーティクル測定は、光散乱式液中粒子測定方法によるものであり、レーザを光源とした市販の測定装置を利用して測定できる。測定に関しては、測定の前に測定系のCVD用原料が接触する配管、バルブ等の部材の水分を十分に潤らすために真空加熱乾燥を行うことが好ましい。

#### 【0059】

本発明のCVD用原料は、その製造方法については特に制限を受けず、常法に準じて製造することができる。本発明のCVD用原料は、例えば、金属化合物、必要に応じて用いられる有機溶剤や求核性試薬、充填及びパージ等に使用する不活性ガス等の使用する原材料について十分に精製及び脱水を行うと共に、製造装置及び精製装置は清浄化を行ったものを用い、更に、製造工程中に、適正な材質や規格のフィルターを用いた濾過工程を組み

入れることにより得ることができる。

#### 【0060】

金属化合物の精製においては、金属化合物が、不純物金属元素分、不純物塩素等のハロゲン分、有機物不純物を極力含まないようにする。不純物金属元素分は、元素毎では100ppb以下が好ましく、10ppb以下がより好ましく、総量では1ppm以下が好ましく、100ppb以下がより好ましい。不純物塩素等のハロゲン分は、100ppm以下が好ましく、10ppm以下がより好ましく、1ppm以下が更に好ましい。有機不純物は、総量で500ppm以下が好ましく、50ppm以下が好ましく、10ppm以下がより好ましい。また、水分はCVD用原料中のパーティクル発生やCVD法によるパーティクル発生の原因となるので、金属化合物、有機溶剤及び求核性試薬については、それぞれの水分の低減のために、使用の際には予めできる限り水分を取り除いたほうがよい。金属化合物、有機溶剤及び求核性試薬それぞれにおいて、水分量は10ppm以下が好ましく、1ppm以下がより好ましい。

#### 【0061】

上記の濾過工程に使用されるフィルターの材質は、セルロース、PTFE樹脂等の有機材質でもよく、ステンレス基材に代表される金属、ガラスファイバー、石英、珪藻土、セラミックス等の無機材質でもよい。また、液体用のフィルターだけではなく、ガス用のフィルターを用いてもよい。フィルターの規格は、濾過精度において、 $1\mu\text{m}$ ～ $0.0001\mu\text{m}$ の範囲のものが好ましい。

#### 【0062】

また、上記フィルターは、1種類で使用してもよく、又は2種類以上組み合わせて使用してもよい。フィルターを組み合わせて使用する場合は、例えば、PTFE樹脂等の有機材質フィルターを一次又は低次フィルターとし、石英や金属等の無機材質フィルターを二次又は高次フィルターとする方法、濾過精度の低いフィルターを低次フィルターとし、濾過精度の高いフィルターを高次フィルターとする方法、これらの方法を組み合わせる方法等を採用することができる。特にSUS系金属材質のガス用フィルターは、アウトガスが少なく、フィルター中の水分を除去することが容易であるので、これを高次フィルターとすることで、生産性を低下させることなく本発明のCVD用原料を製造することができる。また、CVD用原料のフィルター通過流量や圧力等の濾過条件についても、特に制限を受けず、CVD用原料に対して適切な値を選択すればよい。

#### 【0063】

本発明の金属含有薄膜の製造方法は、本発明のCVD用原料を用い、これを気化させた蒸気及び必要に応じて用いられる反応性ガスを基板上に導入し、次いで、プレカーサを基板上で分解及び／又は反応させて薄膜を基板上に成長、堆積させるCVD法によるものである。原料の輸送供給方法、堆積方法、製造条件、製造装置等については、特に制限を受けるものではなく、周知一般の条件、方法等を用いることができる。

#### 【0064】

上記の必要に応じて用いられる反応性ガスとしては、例えば、酸化性のものとしては、酸素、オゾン、二酸化窒素、一酸化窒素、水蒸気、過酸化水素、ギ酸、酢酸、無水酢酸等が挙げられ、還元性のものとしては、水素が挙げられ、また、窒化物を製造するものとしては、モノアルキルアミン、ジアルキルアミン、トリアルキルアミン、アルキレンジアミン等の有機アミン化合物、ヒドラジン、アンモニア等が挙げられる。

#### 【0065】

また、上記の輸送供給方法としては、前記に記載した気体輸送法、液体輸送法、シングルソース法、カクテルソース法等が挙げられる。

#### 【0066】

また、上記の堆積方法としては、原料ガス、又は原料ガス及び反応性ガスを、熱のみにより反応させ薄膜を堆積させる熱CVD、熱及びプラズマを使用するプラズマCVD、熱及び光を使用する光CVD、熱、光及びプラズマを使用する光プラズマCVD、CVDの堆積反応を素過程に分け、分子レベルで段階的に堆積を行うALD(Atomic Layer Depos

ition) が挙げられる。

#### 【0067】

また、上記の製造条件としては、反応温度（基板温度）、反応圧力、堆積速度等が挙げられる。反応温度については、本発明に係る金属化合物が十分に反応する温度である150℃以上が好ましく、200～800℃がより好ましい。また、反応圧力は、熱CVD又は光CVDの場合、大気圧～10Paが好ましく、プラズマを使用する場合は、10～2000Paが好ましい。また、堆積速度は、原料の供給条件（気化温度、気化圧力）、反応温度、反応圧力によりコントロールすることが出来る。堆積速度は、大きいと得られる薄膜の特性が悪化する場合があり、小さいと生産性に問題を生じる場合があるので、0.5～5000nm/分が好ましく、1～1000nm/分がより好ましい。また、ALDの場合は、所望の膜厚が得られるようにサイクルの回数でコントロールされる。

#### 【0068】

また、本発明の金属含有薄膜の製造方法においては、薄膜堆積の後に、より良好な電気特性を得るために、不活性雰囲気下、酸化性雰囲気下又は還元性雰囲気下でアニール処理を行ってもよく、段差埋め込みが必要な場合には、リフロー工程を設けてもよい。この場合の温度は、好ましくは400～1200℃であり、500～800℃がさらに好ましい。

#### 【0069】

本発明のCVD用原料を用いた本発明の金属含有薄膜の製造方法により製造される薄膜は、金属、合金、酸化物セラミックス、窒化物セラミックス、炭化物セラミックス等の所望の種類の薄膜とすることができる。これらの薄膜の用途としては、高誘電キャパシタ膜、ゲート絶縁膜、ゲート膜、強誘電キャパシタ膜、コンデンサ膜、バリア膜等の電子部品部材、光ファイバ、光導波路、光増幅器、光スイッチ等の光学ガラス部材等が挙げられる。

#### 【実施例】

##### 【0070】

以下、実施例、比較例及び評価例をもって本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例等によって何ら制限を受けるものではない。

##### 【0071】

##### 【実施例1】CVD用原料No. 1の製造

下記に示す条件にて、図1に示す装置を用い、化合物No. 8からなるプレカーサについてパーティクル除去を行い、CVD用原料No. 1を得た。

（条件）

フィルターA：ハウジング；PFA、フィルター；PTFE、有効濾過面積；0.07cm<sup>2</sup>、定格濾過精度（液）0.1μm

フィルターB：未使用

濾過速度：10ml/min

##### 【0072】

##### 【実施例2】CVD用原料No. 2の製造

下記に示す条件にて、図1に示す装置を用い、化合物No. 8からなるプレカーサについてパーティクル除去を行い、CVD用原料No. 2を得た。

（条件）

フィルターA：ハウジング；PFA、フィルター；PTFE、有効濾過面積0.07m<sup>2</sup>、定格濾過精度（液）0.1μm

フィルターB：ハウジングSUS-316L、フィルター；SUS-316L、有効濾過面積3.14cm<sup>2</sup>、定格濾過精度（ガス）0.003μm

濾過速度：10ml/min

##### 【0073】

##### 【実施例3】CVD用原料No. 3の製造

下記に示す条件にて、図1に示す装置を用い、化合物No. 51からなるプレカーサに

ついてパーティクル除去を行い、CVD用原料No. 3を得た。

(条件)

フィルターA：未使用

フィルターB：ハウジングSUS-316L、フィルター；SUS-316L、有効濾過面積 $43.8\text{ cm}^2$ 、定格濾過精度（ガス） $0.003\text{ }\mu\text{m}$

濾過速度： $10\text{ ml/min}$

【0074】

【実施例4】CVD用原料No. 4の製造

下記に示す条件にて、図1に示す装置を用い、化合物No. 51からなるプレカーサについてパーティクル除去を行い、CVD用原料No. 4を得た。

(条件)

フィルターA：ハウジング；PFA、フィルター；PTFE、有効濾過面積 $0.07\text{ m}^2$ 、定格濾過精度（液） $0.1\text{ }\mu\text{m}$

フィルターB：ハウジングSUS-316L、フィルター；SUS-316L、有効濾過面積 $7.54\text{ cm}^2$ 、定格濾過精度 $0.003\text{ }\mu\text{m}$

濾過速度： $10\text{ ml/min}$

【0075】

【実施例5】CVD用原料No. 5の製造

下記に示す条件にて、図1に示す装置を用い、化合物No. 5からなるプレカーサについてパーティクル除去を行い、CVD用原料No. 5を得た。

(条件)

フィルターA：ハウジング；PFA、フィルター；PTFE、有効濾過面積 $0.07\text{ m}^2$ 、定格濾過精度（液） $0.1\text{ }\mu\text{m}$

フィルターB：ハウジングSUS-316L、フィルター；SUS-316L、有効濾過面積 $3.14\text{ cm}^2$ 、定格濾過精度（ガス） $0.003\text{ }\mu\text{m}$

濾過速度： $10\text{ ml/min}$

【0076】

【実施例6】CVD用原料No. 6の製造

下記に示す条件にて、図1に示す装置を用い、化合物No. 89からなるプレカーサについてパーティクル除去を行い、CVD用原料No. 6を得た。

(条件)

フィルターA：ハウジング；PFA、フィルター；PTFE、有効濾過面積 $0.07\text{ m}^2$ 、定格濾過精度（液） $0.1\text{ }\mu\text{m}$

フィルターB：ハウジングSUS-316L、フィルター；SUS-316L、有効濾過面積 $3.14\text{ cm}^2$ 、定格濾過精度（ガス） $0.003\text{ }\mu\text{m}$

濾過速度： $10\text{ ml/min}$

【0077】

【実施例7】CVD用原料No. 7の製造

下記に示す条件にて、図1に示す装置を用い、化合物No. 110からなるプレカーサについてパーティクル除去を行い、CVD用原料No. 8を得た。

(条件)

フィルターA：ハウジング；PFA、フィルター；PTFE、有効濾過面積 $0.07\text{ m}^2$ 、定格濾過精度（液） $0.1\text{ }\mu\text{m}$

フィルターB：ハウジングSUS-316L、フィルター；SUS-316L、有効濾過面積 $43.8\text{ cm}^2$ 、定格濾過精度（ガス） $0.003\text{ }\mu\text{m}$

濾過速度： $10\text{ ml/min}$

【0078】

【実施例8】CVD用原料No. 8の製造

下記に示す条件にて、図1に示す装置を用い、トリメチルアルミニウムからなるプレカーサについてパーティクル除去を行い、CVD用原料No. 8を得た。

(条件)

フィルターA：ハウジングSUS-316L、フィルター；SUS-316L、有効濾過面積 $43.8\text{ cm}^2$ 、定格濾過精度（ガス） $0.05\text{ }\mu\text{ m}$

濾過速度： $10\text{ ml/min}$

フィルターB：ハウジングSUS-316L、フィルター；SUS-316L、有効濾過面積 $3.14\text{ cm}^2$ 、定格濾過精度（ガス） $0.003\text{ }\mu\text{ m}$

濾過速度： $10\text{ ml/min}$

【0079】

【実施例9】CVD用原料No. 9の製造

下記に示す条件にて、図1に示す装置を用い、ビス（2，2，6，6-テトラメチルヘプタン-3，5-ジオナト）鉛；1モル部、化合物No. 3；0.5モル部、及び化合物No. 5；0.5モル部のオクタン溶液ソース（オクタン含有量75質量%）からなるプレカーサについてパーティクル除去を行い、CVD用原料No. 9を得た。

(条件)

フィルターA：ハウジング；PFA、フィルター；PTFE、有効濾過面積 $0.07\text{ m}^2$ 、定格濾過精度（液） $0.1\text{ }\mu\text{ m}$

フィルターB：ハウジングSUS-316L、フィルター；SUS-316L、有効濾過面積 $7.54\text{ cm}^2$ 、定格濾過精度（ガス） $0.003\text{ }\mu\text{ m}$

濾過速度： $10\text{ ml/min}$

【0080】

【評価例】パーティクルの測定

下記に示す条件1及び2それぞれにて、図2に示す光散乱式液中粒子測定装置を用いて、上記の実施例1～9で得たCVD用原料及び比較例1、2のCVD用原料について、パーティクル測定を行った。結果を表1に示す。

(条件1)

検出粒子： $>0.5\text{ }\mu\text{ m}$

光散乱式液中粒子測定装置：KS-40B（リオン社製）

最大定格粒子濃度： $1200\text{ pcs/ml}$ （ $0.5\text{ }\mu\text{ m}$ 粒子の計数損失5%）

検出限界： $0.1\text{ 個/ml}$

測定流量： $10\text{ ml/min}$

(条件2)

検出粒子： $>0.2\text{ }\mu\text{ m}$ 及び $>0.3\text{ }\mu\text{ m}$

光散乱式液中粒子測定装置：KS-28E（リオン社製）

最大定格粒子濃度： $1200\text{ pcs/ml}$ （検出最小粒子の計数損失5%）

検出限界： $0.1\text{ 個/ml}$

測定流量： $10\text{ ml/min}$

【0081】

【表 1】

CVD 用原料	>0.5 $\mu\text{m}$ (pcs/ml)	>0.3 $\mu\text{m}$ (pcs/ml)	>0.2 $\mu\text{m}$ (pcs/ml)
実施例 1 ; CVD 用原料 No.1	検出限界以下	3.9	506
実施例 2 ; CVD 用原料 No.2	"	3.0	6.2
実施例 3 ; CVD 用原料 No.3	40.8	1200 超	1200 超
実施例 4 ; CVD 用原料 No.4	検出限界以下	8.6	41.8
実施例 5 ; CVD 用原料 No.5	"	4.8	8.2
実施例 6 ; CVD 用原料 No.6	"	3.6	7.5
実施例 7 ; CVD 用原料 No.7	"	4.0	7.7
実施例 8 ; CVD 用原料 No.8	"	5.3	18.8
実施例 9 ; CVD 用原料 No.9	"	1.2	2.9
比較例 1 ; 化合物 No. 8	172	1200 超	1200 超
比較例 2 ; 化合物 No.51	817	1200 超	1200 超

比較例は、フィルターを通過する前の金属化合物を測定したものである。

## 【0082】

## 【実施例 10】酸化ハフニウム薄膜の製造

上記実施例 3 で得た CVD 用原料 No. 3 を用いて、図 3 に示す CVD 装置により、以下の条件及び工程で酸化ハフニウム薄膜を製造した。得られた薄膜について、0.1～0.3  $\mu\text{m}$  のパーティクルを暗視式ウエーハ異物検査装置により測定した。測定結果を以下に示す。

(条件)

反応温度（基板温度）；200℃、反応性ガス；酸素／オゾン（モル）＝1／1

(工程)

下記(1)～(4)からなる一連の工程を 1 サイクルとして、80 サイクル繰り返し、最後に 500℃で 3 分間アニール処理を行った。

(1) 気化室温度 150℃、気化室圧力 2000～2200 Pa の条件で気化させた CVD 用原料の蒸気を導入し、系圧 2000～2200 Pa で 2 秒間堆積させる。

(2) 3 秒間のアルゴンバージにより、未反応原料を除去する。

(3) 反応性ガスを導入し、系圧力 1300 Pa で 2 秒間反応させる。

(4) 2 秒間のアルゴンバージにより、未反応原料を除去する。

(結果)

パーティクル数：1.16 個／平方インチ

## 【0083】

## 【実施例 11】酸化ハフニウム薄膜の製造

上記実施例 4 で得た CVD 用原料 No. 4 を用いた以外は、上記実施例 10 と同様の方法を用いて、酸化ハフニウム薄膜を製造し、得られた薄膜についてパーティクルを測定した。

(結果)

パーティクル数：0.11 個／平方インチ

## 【0084】

## 【比較例 3】酸化ハフニウム薄膜の製造

CVD 用原料として上記表 1 に記載の比較例 2 の CVD 用原料を用いた以外は、上記実



施例 10 と同様の方法を用いて、酸化ハフニウム薄膜を製造し、得られた薄膜についてパーティクルを測定した。

(結果)

パーティクル数：14.4 個／平方インチ

【図面の簡単な説明】

【0085】

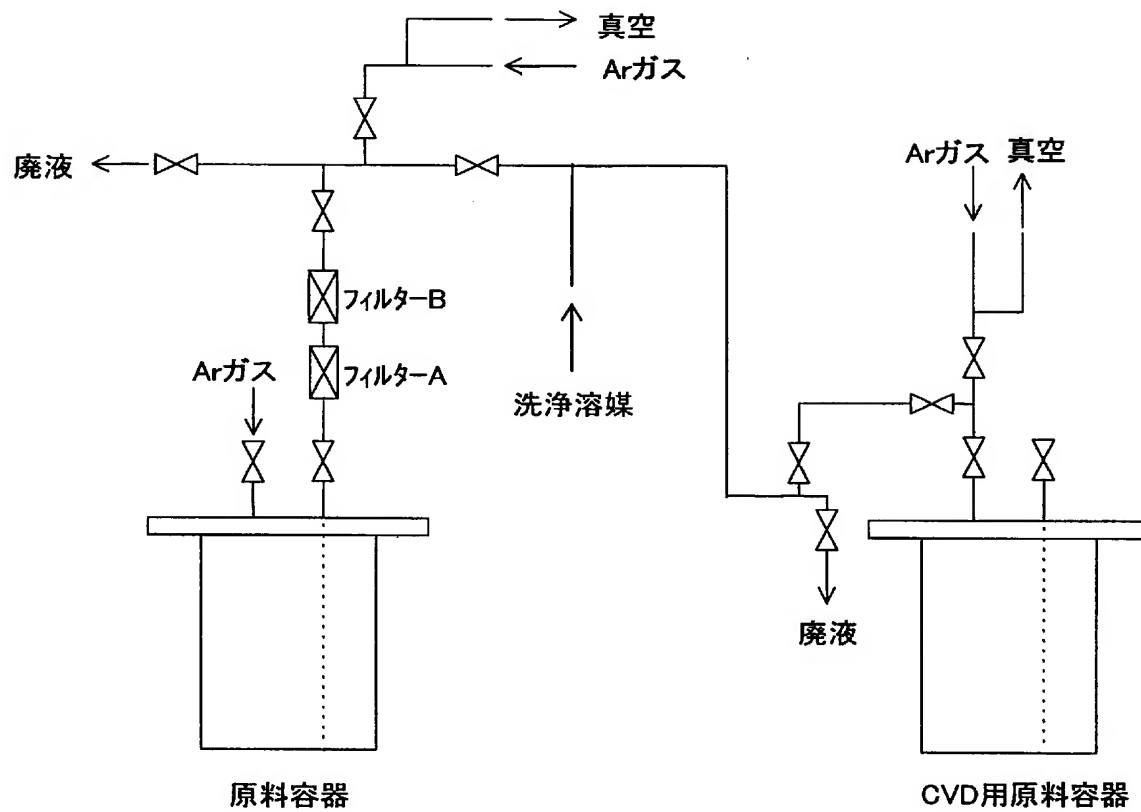
【図 1】本発明の C V D 用原料の製造に用いられる製造装置の一例を示す概要図である。

【図 2】本発明の C V D 用原料のパーティクル測定に用いられる光散乱式液中粒子測定装置の一例を示す概要図である。

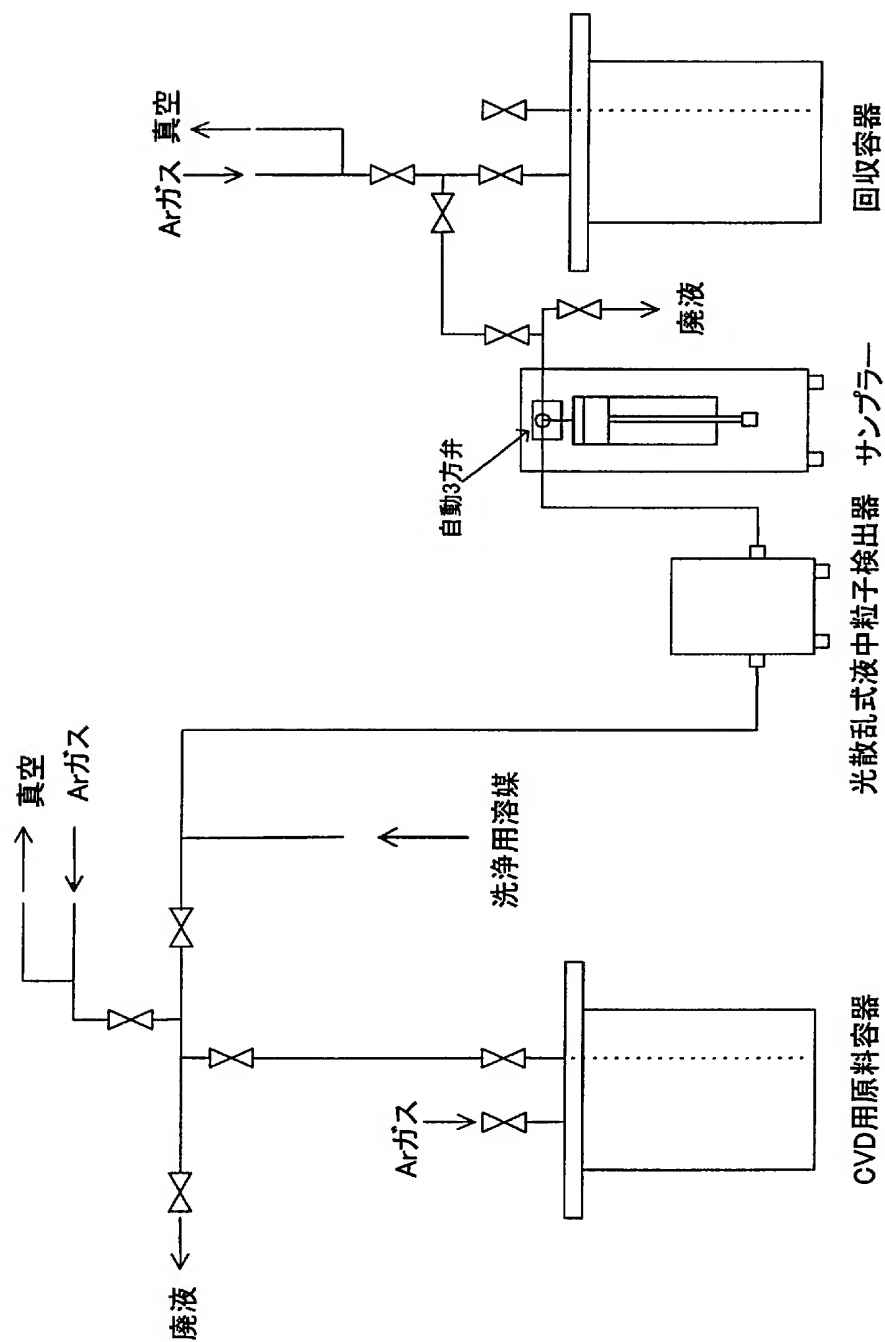
【図 3】本発明の金属含有薄膜の製造方法に用いられる C V D 装置の一例を示す概要図である。

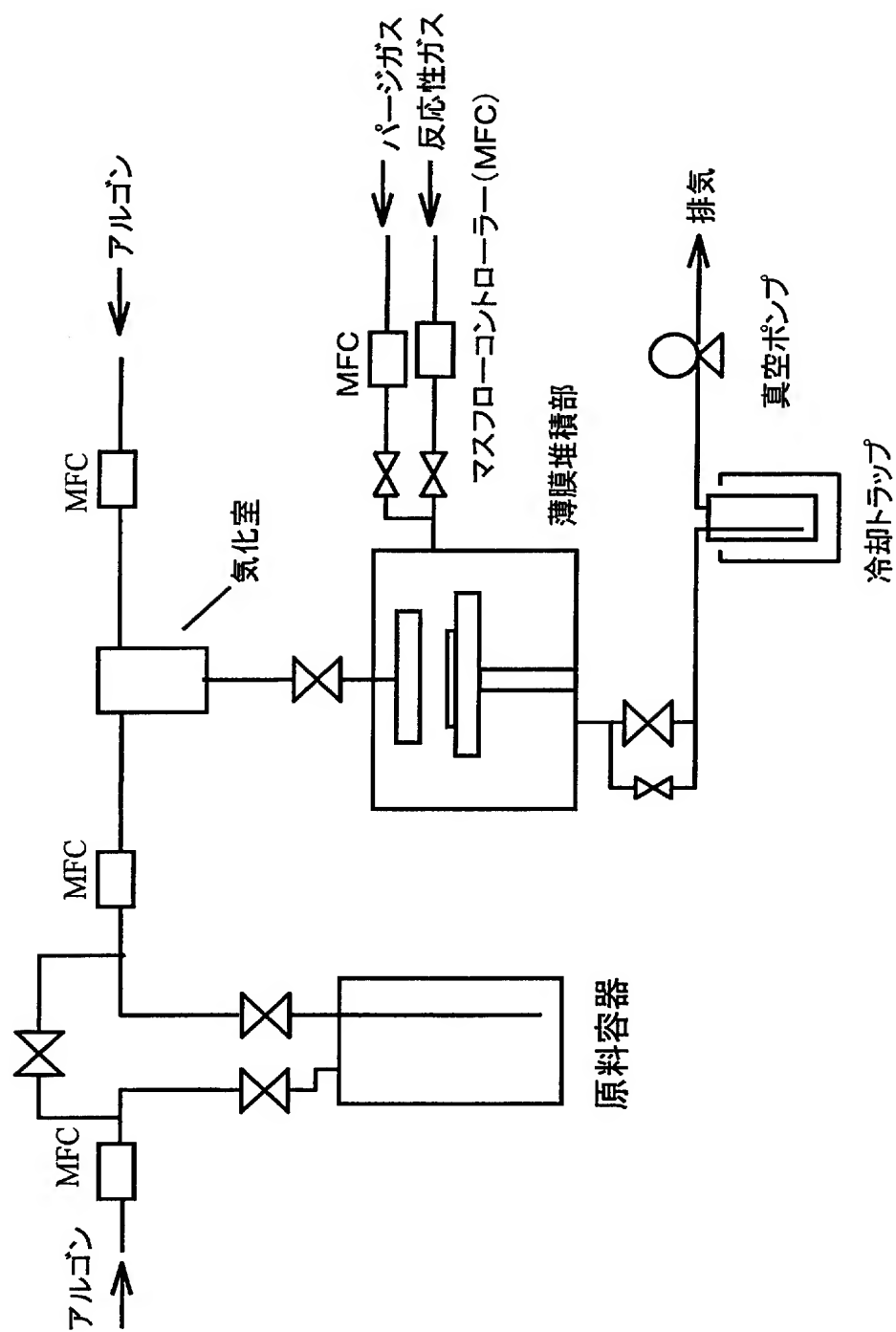
【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高分解性の金属化合物をプレカーサに用いたCVD用原料であり、薄膜のパーティクル汚染を低減できるものを提供すること。

【解決手段】 金属化合物からなるプレカーサを含有してなり、液相での光散乱式液中粒子検出器によるパーティクル測定における $0.5\mu\text{m}$ より大きい粒子の数が $1\text{ml}$ 中 $100$ 個以下である化学気相成長用原料。

【選択図】 なし

## 出願人履歴

0 0 0 0 0 0 3 8 7

19900815

新規登録

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

旭電化工業株式会社